

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 1 1 月 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特願 2 0 0 0 - 3 3 4 4 1 7

出 願 人

Applicant (s):

日本ペイント株式会社

2 0 0 1 年 4 月 1 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 00-00278  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C09D 5/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 山盛 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 岡本 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区駒ヶ林南町 1 番 2 6 号 日本ペイントマリン株式会社内

【氏名】 肥後 清彰

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区駒ヶ林南町 1 番 2 6 号 日本ペイントマリン株式会社内

【氏名】 松田 雅之

【特許出願人】

【識別番号】 000230054  
 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 1000048106

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 88292

【出願日】 平成12年 3月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

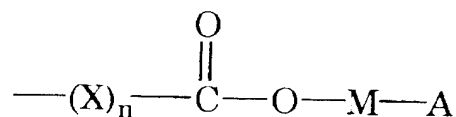
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 防汚塗料

【特許請求の範囲】

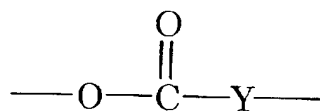
【請求項 1】 樹脂側鎖に式

【化 1】



(式中、Xは

【化 2】



で表される基、nは0もしくは1、Yは炭化水素、Mは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。)

で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、前記有機酸残基の5～100モル%が環状有機酸由来のものである樹脂を含むことを特徴とする防汚塗料。

【請求項 2】 環状有機酸の酸価が120～190であることを特徴とする請求項1記載の防汚塗料。

【請求項 3】 環状有機酸がジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸又はその塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の防汚塗料。

【請求項 4】 環状有機酸がアビエチン酸、水添アビエチン酸及びこれらの塩からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項1、2または3に記載の防汚塗料。

【請求項 5】 環状有機酸がロジン類、水添ロジン類及び不均化ロジン類からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項1または2に記載の防汚塗料。

【請求項 7】 前記アクリル樹脂が全ビヒクル成分中に固体分換算で 30～100 重量%含まれていることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の防汚塗料

【 () () () 1 】

本発明は新規なる金属含有樹脂組成物を用いた防汚塗料に関するものであり、更に詳しくは側鎖末端部に特定の基を有する加水分解型樹脂からなる金属含有樹脂組成物をビヒクルとして含む防汚塗料に関するものである。

### 【従来の技術】

船舶、漁網、その他の水中構造物には、フジツボ、イガイ、藻類等の海洋生物が付着しやすく、それによって、船舶等では効率のよい運行が妨げられ燃料の浪費を招く等、また漁網等では目詰まりが起こったり、耐用年数が短くなる等の問題が生じる。これら水中構造物に対する生物の付着を防止するために、通常、その表面に防汚塗料を塗布することが行われている。従来から使用されている代表的な防汚塗料には、海水に不溶性のビニル系樹脂やアルキド樹脂等にロシンを配合したマトリックス型防汚塗料がある。しかしこの塗料は海水中にロシンと共に防汚剤が溶出するので、長期間安定した防汚性が期待できず、また、塗膜に残った不溶解性樹脂部分がスケルトン構造を形成するので、特に船舶に適用した場合、海水と塗布面の抵抗が増大し、速度低下等を招くという欠点を有している。

【( ) ( ) ( ) 3】

近年、防汚塗料のうちでも、長期にわたって防汚性が発揮できる等の優れた利点から加水分解型防汚塗料が広く用いられており、その一つとして全厚含有樹脂組成物を含む塗料が開発されてきた。本出願人の特開昭63-101973号公報、特開昭63-112800号公報、特開昭63-112801号公報、特開昭63-112802号公報および特開昭63-112803号公報等には、 $\text{Si-O-Si}$ 結合基が一般基有機膜として全厚

原子と塩を形成している金属含有樹脂とその製法とが開示されている。この樹脂を防汚塗料に使用すると、樹脂が海水中で徐々に加水分解され、防汚性のある金属イオンを放出し、同時に樹脂自身が水溶化して徐々に溶けだし、自己研磨型効果を発揮する。しかしこれらの防汚塗料においても、より長期の防汚性ではやや難点を有している。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、塗膜の耐クラック性と長期の防汚性を有する防汚塗料を提供することである。

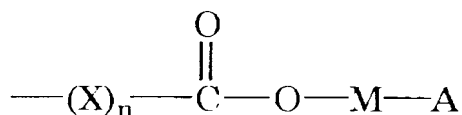
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、樹脂側鎖に式

【0006】

【化3】

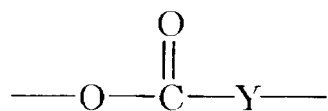


【0007】

(式中、Xは

【0008】

【化4】



【0009】

で表される基、 $n$ は0もしくは1、Yは炭化水素、Mは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。

で表される基を $n$ が0または1で存在する状態を利用し、また、上記有機酸残基を



チルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等のエステル部の炭素数が1~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のエステル部の炭素数が1~20の水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸環状炭化水素エステル；(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、重合度2~10のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル；及び、炭素数1~3のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート等のほか、(メタ)アクリルアミド；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル等のビニル化合物；並びに、クロトン酸エステル類；マレイン酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類等の不飽和二塩基酸のジエステルを挙げることができる。上記アクリル酸エステル類のエステル部分は炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。好ましくは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルである。

これらの単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0012】

また上記方法で使用される不飽和有機酸単量体としては、カルボキシル基を1つ以上有するものが挙げられ、このようなものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸；マレイン酸およびこのモノアルキルエステル、イタコン酸およびこのモノアルキルエステル等の不飽和二塩基酸及びこのモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのマレイン酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのフタル酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのコハク酸付加物等の不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルの二塩基酸付加物が挙げられる。

#### 【0013】

上記(1)において共重合させて得る樹脂の数平均分子量は1000~100000である。



00、特に3000～40000の範囲にあることが好ましい。これは造膜性と作業性および溶出速度の間のバランスを保つために必要である。

#### 【0014】

上記アクリル樹脂と金属エステルを形成する金属は金属元素、即ち長期周期律表中3A～7A，8，1B～7B族元素から選ぶことができる。中でも、銅、亜鉛が好ましい。

上記金属は、上記アクリル樹脂固形分中、0.3～20重量%含有されていることが好ましい。0.3重量%未満では、金属エステル部が加水分解しても樹脂中の溶出が極めて遅く、20重量%を超えると、溶出速度が速すぎて、何れも好ましくない。より好ましくは、0.5～15重量%である。

上記金属化合物としては特に限定されず、例えば、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、塩基性炭酸塩等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を使用することができる。

#### 【0015】

本発明の上記アクリル樹脂の側鎖部に導入される一塩基酸の有機酸残基のうち、5～100モル%が環状有機酸である。好ましくは15～100モル%であり、より好ましくは25～100モル%である。5モル%未満であれば、長期の防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が達成できない。

#### 【0016】

上記一塩基環状有機酸残基を導入するために使用する一塩基環状有機酸の酸価は、120～190であることが好ましい。この範囲内である場合には、本発明におけるアクリル樹脂の加水分解が適度に行われ、防汚効果を長期に保つことができる。より好ましくは、140～185である。

#### 【0017】

上記一塩基環状有機酸としては特に限定されず、例えば、ナフテン酸等のシクロアルキル基を有するもののほか、三環式樹脂酸等の樹脂酸及びこれらの塩を挙げることができる。上記三環式樹脂酸としては特に限定されず、例えば、ジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸等を挙げることができる。このようなものとしては、例えば、アビエチン、セバチン、イソセバチン、ラバダシ各骨格を有する

化合物があり、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、水添アビエチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、レボピマル酸、デキストロピマル酸、サンダラコピマル酸等を挙げることができる。これらのうち、加水分解が適度に行われるので長期防汚性に優れるほか、塗膜の耐クラック性、入手容易性にも優れることから、アビエチン酸、水添アビエチン酸及びこれらの塩が好ましい。

上記一塩基環状有機酸としては、高度に精製されたものである必要はなく、例えば、松脂、松の樹脂酸等を使用することもでき、このようなものとしては、例えば、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類等を挙げることができる。ここでいうロジン類とは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等である。ロジン類、水添ロジン類及び不均化ロジン類は、廉価で入手しやすく、取り扱い性に優れ、長期防汚性を発揮する点で好ましい。

上記一塩基環状有機酸は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

本発明で使用できる一塩基有機酸のうち、上記一塩基環状有機酸以外のものとしては、例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、クロル酢酸、フルオロ酢酸、古草酸等の炭素数1～20のものを挙げることができる。

上記反応は、従来公知の方法により行うことができるが、加熱・攪拌等は金属エステル分解温度以下で行うことが望ましい。

#### 【0019】

上記式におけるYとしては、炭化水素であれば特に限定されず、例えば、不飽和有機酸単量体にフタル酸、コハク酸、マレイン酸等の二塩基酸を付加した場合における残基を挙げることができる。上記Yは、上述のように不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルに二塩基酸を付加し、これを共重合して樹脂を得ることにより導入することができる。または、樹脂を製造する際に又は製造した後上記二塩基酸を存在させて導入することもできる。この場合、n=1となる。

#### 【0020】

よって、本発明の樹脂組成物は、防汚剤を含む樹脂組成物であり、防汚剤を含有樹脂組成物

加剤を添加して防汚塗料に調製することができる。この防汚塗料は自己研磨性を有する防汚塗料である。

#### 【0021】

本発明の防汚塗料には、上記アクリル樹脂を防汚塗料中の全ビヒクル成分中に固形分換算で30～100重量%含有するのが好ましい。含有量が30重量%未満では、優れた長期防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が保てず好ましくない。

#### 【0022】

上記防汚塗料には、上記アクリル樹脂に、例えば、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加することができる。

上記防汚剤としては、公知のものを使用することができ、例えば無機化合物、金属を含む有機化合物、金属を含まない有機化合物を使用することができ、例えば、亜酸化銅、マンガンエチレンビスジチオカーバメート、ジメチルメチルカーバメート、2-メチルチオ-4-ヒドロキシチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2,4,6-テトラクロロイソフタルニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、ジメチルエチレンビスジチオカーバメート、ロタン銅、4,5,1-シクロロ-2-ヒドロキシル-3-(2H)イソチアゾロン、N-(フルオロシクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロシクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩および銅塩、テトラメチルチウラムジサルファイド、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピルチルカーバメート、ジヨードメチルハラトリスルホン、フェニル(ビスピリジル)ビスマスジクロライド、2-(ヒオチアゾリル)-ベンズイミダゾール、トリフェニルボロンピリジン塩を挙げることができる。上記防汚剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0023】

上記防汚剤の使用量は、塗料固形分中、0.1～80重量%が好ましい。0.1重量%未満では防汚効果を期待することができず、80重量%を越えると塗膜にクラック、剥離等の欠陥が生ずることがある。好ましくは0.5～10重量%である。

## 【0024】

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸イソブチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤；トリクレンジリン酸、トリクロロエチルリン酸等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤；ジオクチルすず라우リレート、ジブチルスズ라우リレート等の有機すず系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレン等を挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

上記塗膜消耗調整剤としては、例えば、塩化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケート、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィン、ロジン、ナフテン酸、脂肪酸およびこれらの２価金属塩等を挙げる  
ことができる。

## 【0026】

上記顔料としては、例えば、沈降性バリウム、タルク、クレイ、白亜、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイト等の体質顔料；酸化チタン、酸化ジルコニウム、塩基性硫酸鉛、酸化すず、カーボンブラック、黒鉛、ベンガラ、クロムイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナクリドン等の着色顔料等を挙げることができる。

【0027】

上記溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、オクタン、ヘプタン、シクロヘキサノール、ホウイットスピリット等の炭化水素類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール中ノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエー

ーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；n-ブタノール、プロピルアルコール等のアルコールを挙げることができる。

#### 【0028】

上記のほか、その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、フタル酸モノブチル、コハク酸モノオクチル等の一塩基有機酸、樟腦、ひまし油等；水結合剤、タレ止め剤；色分かれ防止剤；沈降防止剤；消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0029】

本発明の防汚塗料は、例えば、本発明に係る上記アクリル樹脂組成物に、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加し、ボールミル、バブルミル、ロールミル、サンドグラインドミル等の混合機を用いて混合することにより、調製することができる。

上記防汚塗料は、常法に従って被塗物の表面に塗布した後、常温下または加熱下で溶剤を揮散除去することによって乾燥塗膜を形成することができる。

#### 【0030】

#### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。部は重量部を表す。

#### ロニス製造例1

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、キシロール64部、n-ブタノール16部を加え100℃に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル7.3部、メタクリル酸2-エチルヘキシル12.7部、1部、メタクリル酸シクロヘキシル15部、メタクリル酸メトキシホリエチレングリコールエーテル（MKエーテルNE-3-1G、新中村化学社製）30部、アクリル酸25.5部、1-ブチルハートキシ2-エチルヘキサノエート2部からなる混合液を1時間110℃で攪拌した。

滴下終了後30分間保温した。その後、キシロール16部、n-ブタノール4部、 $\gamma$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部からなる混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後1時間30分保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分が50.5%、粘度20ポイズ、数平均分子量7000のワニスAを得た。得られた樹脂は、酸価（固形分、以下同じ。）が200であった。

#### 【0031】

##### ワニス製造例2

ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシロール50部、n-ブタノール50部を加え115℃に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル58.3部、アクリル酸シクロヘキシル25部、アクリル酸16.7部、 $\gamma$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3部からなる混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後2時間保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分が51.0%、粘度3.2ポイズ、数平均分子量4000のワニスBを得た。得られた樹脂は、酸価が130であった。

#### 【0032】

##### ワニス製造例3

ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシロール40部、n-ブタノール40部を加え100℃に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル48.2部、メタクリル酸2-エチルヘキシル15部、NKエステルM-90G-17.5部、アクリル酸19.3部、 $\gamma$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間100℃で保温した。その後、キシロール10部、n-ブタノール10部、 $\gamma$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部の混合液を30分間に渡わたり等速滴下し、滴下終了後1時間30分保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分が50.0%、粘度1.2ポイズ、数平均分子量7000のワニスCを得た。得られた樹脂は、酸価が140であった。

#### 【0033】

ワニス製造例 4

ワニス製造例 1 と同様の反応容器中に、キシロール 6.4 部、*n*-ブタノール 1.6 部を加え 90℃ に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル 21.9 部、メタクリル酸イソブチル 3.0 部、NK エステル M-90G 22.5 部、アクリル酸 25.6 部、アゾビスイソブチロニトリル 2 部の混合液を 3 時間にわたり等速滴下し、滴下終了後 30 分間保温した。その後、キシロール 1.6 部、*n*-ブタノール 4 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部の混合液を 30 分間にわたり等速滴下し、滴下終了後 2 時間保温した。

得られた樹脂液中の固形分が 49.8%、粘度 7.5 ポイズ、数平均分子量 8000 のワニス D を得た。得られた樹脂は、酸価が 200 であった。

【0034】

ワニス製造例 5

ワニス製造例 1 と同様の反応容器中に、キシロール 6.4 部、*n*-ブタノール 1.6 部を加え 115℃ に保った。

この溶液中に、メタクリル酸メチル 2.0 部、アクリル酸エチル 28.3 部、メタクリル酸 2-エチルヘキシル 2.5 部、NK エステル M-90G 1.0 部、アクリル酸 16.7 部、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 3 部の混合液を 3 時間にわたり等速滴下し、滴下終了後 30 分間保温した。その後、キシロール 1.6 部、*n*-ブタノール 4 部、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.2 部の混合液を 30 分間にわたり等速滴下し、滴下終了後 1 時間 30 分保温した。得られた樹脂溶液中の固形分が 51.5%、粘度 6.7 ポイズ、数平均分子量 5000 のワニス E を得た。得られた樹脂は、酸価が 150 であった。

【0035】

ワニス製造例 6

ワニス製造例 1 と同様の反応容器中に、キシロール 6.4 部、*n*-ブタノール 1.6 部を加え 100℃ に保った。

この溶液中に、メタクリル酸メチル 8.0 部、アクリル酸 25.6 部、アクリル酸 1.6 部、アゾビス

イソブチロニトリル 2 部の混合液を 4 時間にわたり等速滴下し、滴下終了後 3 0 分間保温した。その後、キシロール 1 6 部、n-ブタノール 4 部、アゾビスイソブチロニトリル 0. 2 部の混合液を 3 0 分間にわたり等速滴下し、滴下終了後 2 時間保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分は 5 0. 2 %、粘度 4. 5 ポイズ、数平均分子量 6 0 0 0 のワニス D を得た。得られた樹脂は、酸価が 1 5 0 であった。

#### 【 0 0 3 6 】

#### ワニス製造例 7

攪拌機、窒素導入管、還流冷却器、デカンター、温度制御装置を備えた 4 つ口フラスコ中にワニス A 1 0 0 部、酢酸銅 3 7. 1 部、WW ロジン（酸価 1 6 0） 6 2. 5 部、キシロール 1 4 0 部を加えてリフラックス温度まで昇温し、流出する酢酸、水、溶剤の混合溶液を除去し、同量のキシレンを補充しながら反応を 1 4 時間継続した。反応の終点は流出溶剤中の酢酸を定量して決定した。

冷却後、ブタノールとキシレンを加え、固形分が 3 6. 5 % のワニス 1 を得た。

#### 【 0 0 3 7 】

#### ワニス製造例 8

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス B 1 0 0 部、酢酸亜鉛 2 5. 4 部、水添ロジン（酸価 1 6 0） 4 0. 6 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 5 0. 4 % のワニス 2 を得た。

#### 【 0 0 3 8 】

#### ワニス製造例 9

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス C 1 0 0 部、酢酸銅 2 7. 8 部、不均化ロジン（酸価 1 6 0） 4 6. 9 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 6. 8 % のワニス 3 を得た。

#### 【 0 0 3 9 】

#### ワニス製造例 1 0

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス D 1 0 0 部、酢酸亜鉛 2 9. 1 部、アジエチン酸（酸価 1 6 0） 4 4. 5 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 7. 7 % のワニス 4 を得た。



## 【 0 0 4 0 】

ワニス製造例 1 1

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス E 1 0 0 部、酢酸銅 2 4 . 1 部、不均化ロジン（酸価 1 6 0）4 0 . 6 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 4 4 . 4 % のワニス 5 を得た。

## 【 0 0 4 1 】

ワニス製造例 1 2

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス D 1 0 0 部、酢酸銅 2 7 . 8 部、水添ロジン（酸価 1 6 0）4 6 . 9 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 5 2 . 6 % のワニス 6 を得た。

## 【 0 0 4 2 】

ワニス製造例 1 3

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス A 1 0 0 部、酢酸銅 3 7 . 1 部、水添ロジン（酸価 1 6 0）6 2 . 5 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 4 0 . 2 % のワニス 7 を得た。

## 【 0 0 4 3 】

ワニス製造例 1 4

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス C 1 0 0 部、酢酸銅 2 7 . 8 部、ナフテン酸（N A - 1 6 5、酸価 1 6 5、大和油脂工業社製）4 5 . 5 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 5 . 0 % のワニス 8 を得た。

## 【 0 0 4 4 】

ワニス製造例 1 5

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス A 1 0 0 部、酢酸銅 3 7 . 1 部、パーサティック酸 3 0 . 3 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 4 . 7 % のワニス 9 を得た。

## 【 0 0 4 5 】

ワニス製造例 1 6

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス E 1 0 0 部、酢酸銅 2 4 . 1 部、

、ナフテン酸（N A - 2 0 0、酸価 2 0 0、大和油脂工業社製）3 2. 5 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 4 2. 1 % のワニス 1 0 を得た。

【0 0 4 6】

ワニス製造例 1 7

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス D 1 0 0 部、酢酸亜鉛 3 9. 1 部、オレイン酸 5 0. 3 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 9. 0 % のワニス 1 1 を得た。

【0 0 4 7】

ワニス製造例 1 8

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス D 1 0 0 部、酢酸銅 2 4. 1 部、パーサティック酸 1 9. 7 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 9. 8 % のワニス 1 2 を得た。

【0 0 4 8】

実施例 1 ～ 1 8、比較例 1 ～ 4

ワニス製造例 7 ～ 1 8 で得られたワニス 1 ～ 1 2 および表 1 で示すその他の成分を使用して、高速ディスパーにて混合することで、塗料組成物を調製し、下記評価方法に従って長期防汚性および塗膜状態を評価した。評価結果を表 2 に記載した。なお、表 1 中に記載の防汚剤は下記の化合物である。

防汚剤 1 : ジンクジメチルジチオカーバメート

防汚剤 2 : マンガニーズエチレンビスジチオカーバメート

防汚剤 3 : ニーメチルチオ-4-ヒューブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン

防汚剤 4 : 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル

防汚剤 5 : N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素

防汚剤 6 : 4, 5-ジクロロ-2-フェオクチル-3-(2H)-イソチアゾロン

防汚剤 7 : ジ-ニフルオロジクロロメチルチオ-フタルイミド

防汚剤 8 : N, N-ジメチル-N'-ニフルフェニル-N'-ニフルオロジクロロメチルチオ-スルファミド

防汚剤 9 : 2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド

防汚剤 10 : 2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピ  
リジン

防汚剤 11 : 3-ヨード-2-プロパニルブチルカーバメート

防汚剤 12 : ジヨードメチルパラトリルスルホン

防汚剤 13 : ジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバ  
メート

防汚剤 14 : フェニル(ビスピリジン)ビスマスジクロライド

防汚材 15 : 2-(4-チアゾイル)ベンズイミダゾール

防汚剤 16 : ピリジントリフェニルボラン

防汚剤 17 : ジンクエチレンビスジチオカーバメート

防汚剤 18 : ステアリルアミン-トリフェニルボロン

防汚剤 19 : ラウリルアミン-トリフェニルボロン

【 0 0 4 9 】

【表 1】

単位 重量部	実 施 例																		比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4
ウニス1	40	45											25		35							
ウニス2			45	40	40									20		25						
ウニス3						45											30					
ウニス4							40	45										35				
ウニス5									35													
ウニス6										30												
ウニス7											40											
ウニス8												45										
ウニス9													20					40				
ウニス10														15					40			
ウニス11																				40		
ウニス12																					40	40
亜酸化銅	30	25	25	10			15		30		25	30		30	20	30		15		25	25	
ロタン銅				20		30	15	20		20							30	20		15		
亜鉛華	5		5		15		5		5		2	10	5	5	5				10	7	5	
酸化チタン	1				3	2		3		3		2	1				3	3		2		
フタロシアニンブルー					3	2		3		3							3	3		2		
タルク		2	2		3						3			2			3	3		3	2	3
弁研	2	2	2	3			2		3		3	3		2	2	3			3		3	3
ソルベリオン	2				5	3		6					5		3							
銅ビリオン		3	3							5	6			3								
ジエチルチオウラムシスルファ						2																
防汚剤1	2				3		4													3		
防汚剤2		2														2						
防汚剤3				4																	2	
防汚剤4				2																		
防汚剤5			2																		2	
防汚剤6		2							5		3		5							5		
防汚剤7							4												3		3	
防汚剤8			2																	2		
防汚剤9								5													2	
防汚剤10		2																				
防汚剤11							3										2					
防汚剤12											3							3				
防汚剤13										3												
防汚剤14												2								2		
防汚剤15			3						2					2		2						
防汚剤16		1			5	3		5				2										
防汚剤17															4				4			
防汚剤18			2						3													
防汚剤19																3		3				
ポリビニルアルコール		2	3	3				5	2	3	3		5	3			5		5	5	5	5
塩素化パラフィン	2				4		4		2	3	4			4					4	4	3	
ノアキルフラット		2					2									3					3	
ゴムロジン		5				5						8		8						15	10	
トール油ロジン				10																		
ウッドロジン					4										6							
水添ゴムロジン										20												
水添化ロジン					7											7						
水添トール油ロジン											11											
水添ウッドロジン													15									
ロジンエステル			2												2			2				
ナフン酸銅																3						
ゴムロジン亜鉛																	5					
水添トール油ロジン亜鉛																		10				
アクリル樹脂*	10															5				5		
タレ防止剤**	2	2	2	3	2	2	3	2	2	3	3	2	3	2	3	2	2	3	2	2	3	3
ポリイソブチレン	2	2	2	3	3	2	3	3	2	2	3	3	3	4	2	3	3			3	3	2
キシレン		3		5				3		3	4		3	3	5	5	3	6			5	10
ブチルセロソルブ	2				4							3										
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

\* B M アパ ハース社製パソロ付 B 66  
 \*\* 熊本化成社製 ナスバロン A630-20x

【 0 0 5 0 】

(評価)

# 塗膜状態

上記塗料組成物を、予め防錆塗料を塗布してあるプラスチック板、乾燥膜厚 0.1 (mm) となすように塗布し、(1) 検査室 (2) 乾燥炉 (乾燥温度 100℃) を通して試験板を形成し、試験

板を直径 7 5 0 m m 長さ 1 2 0 0 m m の円筒側面に取り付け、海水中で周速 1 5 ノットで 6 ヶ月間連続回転させた。6 ヶ月経過後の試験板の塗膜状態を目視で観察し塗膜状態を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

#### 長期防汚性

上記により塗膜状態を観察した後の試験板を岡山県玉野市にある日本ペイント社臨海研究所設置の実験用筏で生物付着試験を行い防汚性を評価した。結果を表 2 に示す。

表 2 中の月数は筏浸漬期間を示し、数値は付着性物の塗膜面積に占める割合を示す。

【 0 0 5 2 】

【表 2】

	実 施 例																		比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4
長期防汚性	6ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	18ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	22ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	15	10	5	20
	24ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	5	5	0	0	0	0	50	50	50	60
穿膜状態	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	クラック発生	正常	クラック発生	僅かにクラック発生

【 注 文 】

【 0 0 5 4 】

本発明により長期防汚性に優れており、且つ長期の海水浸漬にも拘わらず優れた塗膜状態を維持することが可能な防汚塗料組成物を得ることができる。

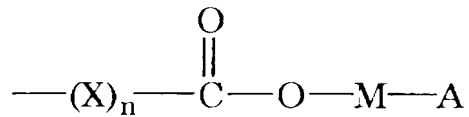
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗膜の耐クラック性と長期の防汚性を有する防汚塗料を提供する。

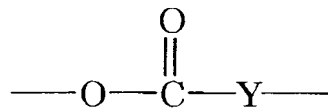
【解決手段】 樹脂側鎖に式

【化 1】



（式中、Xは

【化 2】



で表される基、nは0もしくは1、Yは炭化水素、Mは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。）

で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、その側鎖の有する有機酸残基の5～100モル%が環状有機酸である樹脂組成物を含むことを特徴とする防汚塗料。

【選択図】 なし



特2000-334417

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願2000-334417
受付番号	50001416283
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年11月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月 1日

決定知

特許庁 特許第一課 特許第一係 係長 佐藤 秀雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 0 0 5 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名 日本ペイント株式会社